

FLEXIBLE PRINTED BOARD AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP2000022288

Publication date: 2000-01-21

Inventor: TAKAHASHI SATOSHI; OTA HIROMASA

Applicant: SONY CHEMICALS

Classification:


- international: **B32B15/08; C08G73/10; C09D179/08; C09J179/08; H05K1/03; H05K3/00; B32B15/08; C08G73/00; C09D179/00; C09J179/00; H05K1/03; H05K3/00;**
(IPC1-7): H05K1/03; B32B15/08; C08G73/10; C09D179/08; H05K3/00

- european: B32B15/08; C08G73/10B2; C09D179/08; C09J179/08; H05K1/03C2E

Application number: JP19980182992 19980629

Priority number(s): JP19980182992 19980629

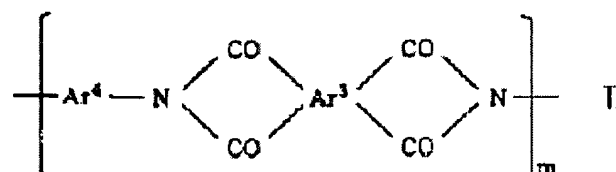
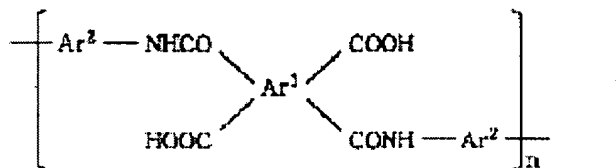
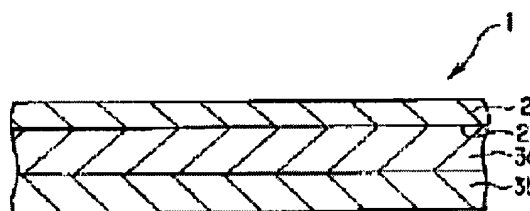
Also published as:

 US6436467 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000022288

PROBLEM TO BE SOLVED: To deal with a microcircuit by forming a polyimide resin layer brought into contact with a conductor, by turning a specific polyamic acid component and a specific polyimide component to a polyimide group, thereby improving an adhesive strength, making quality uniform and suppressing a curl to enhance its dimensional stability. **SOLUTION:** In the flexible printed board 1, a first polyimide resin layer 3a and a second polyimide resin layer 3b are sequentially laminated on one main surface 2a of a copper foil 2. The board 1 is used as a flexible printed wiring board to electrically connect an electronic equipment or the like. The layer 3a brought into contact with the foil 2 is formed by turning a polyimide precursor containing a polyamide component to a polyimide group represented by formula I [wherein Ar¹, Ar² are each aromatic group, and n is an integer] obtained by reacting an acid anhydride component with an amine component, and a polyimide component represented by formula II [wherein Ar³, Ar⁴ are each an aromatic group, and m is an integer] obtained by reacting an acid anhydride component with an isocyanate component.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-22288

(P2000-22288A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 P 4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	K 4 J 0 3 8
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 4 3
C 0 9 D 179/08		C 0 9 D 179/08	Z
H 0 5 K 3/00		H 0 5 K 3/00	R

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-182992

(22) 出願日 平成10年6月29日 (1998. 6. 29)

(71) 出願人 000108410

ソニーケミカル株式会社

東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

(72) 発明者 高橋 敏

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社第2工場内

(72) 発明者 太田 浩全

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社第2工場内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

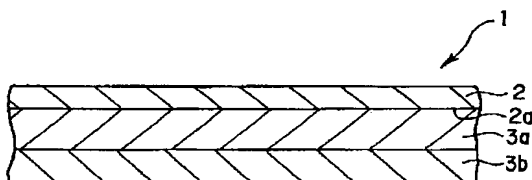
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシブルプリント基板及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 接着強度が向上されて、しかも接着強度のばらつきが抑えられて品質が均一化されるとともに、カールが極力抑えられて寸法安定性に優れた微細な回路に十分対応可能なフレキシブルプリント基板を提供する。

【解決手段】 フレキシブルプリント基板1は、銅箔2上に第1のポリイミド樹脂層3a、第2のポリイミド樹脂層3bが順次積層形成されてなる。この銅箔2に接する第1のポリイミド樹脂層3aは、酸無水物成分とアミン成分とが反応してなるポリアミック酸成分と、酸無水物成分とイソシアネート成分とが反応してなるポリイミド成分とを含有するポリイミド前駆体を、イミド化して形成される。

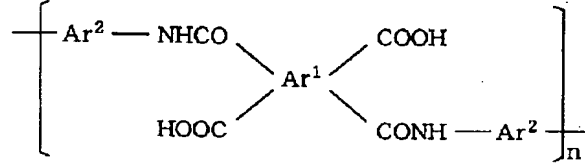


- 1 : フレキシブルプリント基板
- 2 : 銅箔
- 3a : 第1のポリイミド樹脂層
- 3b : 第2のポリイミド樹脂層

【特許請求の範囲】

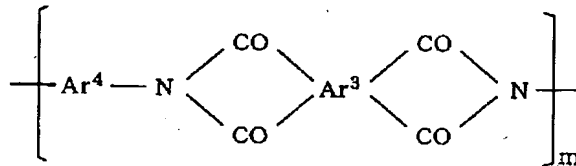
【請求項 1】 導体上に少なくとも 1 層以上のポリイミド樹脂層が形成されてなるフレキシブルプリント基板において、

上記導体に接するポリイミド樹脂層は、酸無水物成分とアミン成分とが反応してなる下記の化 1 に示されるポリ*



(但し、式中の Ar^1 , Ar^2 は芳香族基であり、上記 n は整数である)

【化 2】



(但し、式中の Ar^3 , Ar^4 は芳香族基であり、上記 m は整数である)

【請求項 2】 上記ポリイミド樹脂層は、複数のポリイミド樹脂層が積層されてなり、
上記複数のポリイミド樹脂層のうちの少なくとも上記導体に接するポリイミド樹脂層上に積層されるポリイミド樹脂層は、その熱線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のフレキシブルプリント配線板。

【請求項 3】 上記ポリイミド前駆体は、上記化 2 に示されるポリイミド成分を 10%~70% の範囲で含有することにより、イミド化前に予め 10 モル%~70 モル% の割合でイミド化された状態であることを特徴とする請求項 1 記載のフレキシブルプリント基板。

【請求項 4】 上記ポリイミド前駆体は、上記化 2 に示されるポリイミド成分を 30%~50% の範囲で含有することにより、イミド化前に予め 30 モル%~50 モル% の割合でイミド化された状態であることを特徴とする請求項 1 記載のフレキシブルプリント基板。

【請求項 5】 上記ポリイミド樹脂層は、3 層のポリイミド樹脂層からなり、
外側のポリイミド樹脂層の熱線膨張係数が、中央に位置

* アミック酸成分と、酸無水物成分とイソシアネート成分とが反応してなる下記の化 2 に示されるポリイミド成分とを含有するポリイミド前駆体を、イミド化して形成されることを特徴とするフレキシブルプリント基板。

【化 1】

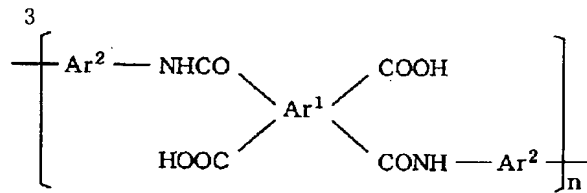
するポリイミド樹脂層の熱線膨張係数よりも大きいことを特徴とする請求項 2 記載のフレキシブルプリント基板。

【請求項 6】 導体上に、酸無水物成分とアミン成分とが反応してなる下記の化 3 に示されるポリアミック酸成分と、酸無水物成分とイソシアネート成分とが反応してなる下記の化 4 に示されるポリイミド成分とを含有する第 1 のポリイミド前駆体用ワニスを塗工して第 1 のポリイミド前駆体層を形成する工程と、

上記第 1 のポリイミド前駆体層上に、酸無水物成分とアミン成分とが反応してなるポリアミック酸成分からなる第 2 のポリイミド前駆体用ワニスを塗工して第 2 のポリイミド前駆体層を形成して金属複合フィルムを作製する工程と、

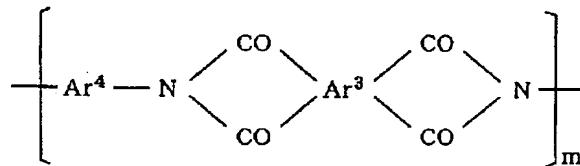
上記金属複合フィルムに熱処理を施して第 1 のポリイミド前駆体層及び第 2 のポリイミド前駆体層をイミド化することにより、第 1 のポリイミド樹脂層及び第 2 のポリイミド樹脂層を形成する工程とを有することを特徴とするフレキシブルプリント基板の製造方法。

【化 3】



(但し、式中の Ar^1 , Ar^2 は芳香族基であり、上記 n は整数である)

【化 4】



(但し、式中の Ar^3 , Ar^4 は芳香族基であり、上記 m は整数である)

【請求項 7】 上記第 2 のポリイミド前駆体用ワニスとして、イミド化後の熱線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下であるものを使用することを特徴とする請求項 6 記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

【請求項 8】 上記第 1 のポリイミド前駆体層上に、上記第 2 のポリイミド前駆体用ワニスを繰り返し塗工して乾燥することにより複数層からなる第 2 のポリイミド前駆体層を形成することを特徴とする請求項 6 記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

【請求項 9】 上記第 1 のポリイミド前駆体用ワニスとして、上記化 4 に示されるポリイミド成分を 10%~70% の範囲で含有するものを使用することを特徴とする請求項 6 記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

【請求項 10】 上記第 1 のポリイミド前駆体用ワニスとして、上記化 4 に示されるポリイミド成分を 30%~50% の範囲で含有するものを使用することを特徴とする請求項 6 記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

【請求項 11】 上記第 1 のポリイミド前駆体層及び第 2 のポリイミド前駆体層をイミド化する前に、上記第 1 のポリイミド前駆体層のイミド化を促進しない所定温度で上記第 1 のポリイミド前駆体層及び第 2 のポリイミド前駆体層から溶剤を所定量揮発させる工程を有することを特徴とする請求項 6 記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば電子機器等の電氣的接続に用いるフレキシブルプリント配線板のベース基板であるフレキシブルプリント基板に関するものであり、詳しくは導体上にポリイミド樹脂層からなる絶縁体が形成されたものに関する。特に、フレキシブルプ

リント基板の接着性やカールの改善に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯型記録再生装置等のいわゆるポータブル電気製品では、小型化や低価格化を図るために、電気回路部間を比較的安価で省スペース化が可能なフレキシブルプリント配線板を利用して接続されたものが多い。従来のフレキシブルプリント配線板は、例えば、ベース基板であるフレキシブルプリント基板の導体にエッチングが施されて回路が形成されてなる。

【0003】 このフレキシブルプリント基板としては、柔軟性や耐熱性の点からポリイミドフィルムが多用されている。具体的には、図 8 に示すように、銅箔 51 上にポリアミック酸からなるポリイミド前駆体用ワニスを直接塗布し、このポリイミド前駆体を乾燥した後にイミド化して、ポリイミド樹脂層 52 を形成した 2 層フレキシブルプリント基板 50 が提案され実用化されている。

【0004】 ところが、この 2 層フレキシブルプリント基板 50 では、金属箔 51 上に塗布したポリアミック酸をイミド化する際に高温下にて行うため、カールが生じてしまうという問題があった。

【0005】 このようなカールが生じる原因の一つとしては、金属箔 51 とポリイミド樹脂層 52 との熱膨張率の差が起因して、イミド化後に常温に戻した際に、金属箔 51 とポリイミド樹脂層 52 との熱収縮率に差が生じるためと考えられる。

【0006】 そこで、特開平 8-250860 号公報にて示されるように、2 層フレキシブルプリント基板におけるカールの除去等を目的として、金属箔上に形成されるポリイミド樹脂層を多層構造とし、金属箔とポリイミド樹脂層との熱線膨張係数の差を緩和する方法が提案されている。この方法では、銅箔上にポリイミド樹脂層を形成しフレキシブルプリント基板を完成させた時点では

カールをかなり効果的に除去することができると知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の方法では、銅箔を含めた状態でポリイミド樹脂層の熱線膨張係数を調整しているため、フレキシブルプリント基板の完成後に銅箔をエッチングして回路パターンを形成しフレキシブルプリント配線板を作製した際には、再びカールが生じてしまう。すなわち、この方法では、回路を形成した後のものについてはカールの矯正は不可能であるという問題がある。

【0008】また、2層フレキシブルプリント基板にカールが生じる他の原因としては、ポリイミド前駆体がイミド化される際に材料自体が収縮を起こし、この収縮が原因となってカールが生じると考えられる。

【0009】しかしながら、このようなポリイミド前駆体がイミド化する際の材料収縮が原因となってカールが生じる現象に対しては、効果的な手当が施されていないのが現状である。そのため、従来の2層フレキシブルプリント基板では、カールを完全に除去することは困難であり、このカールが原因してエッチング後の回路の導体間隔の精度が落ちてしまい、昨今求められているような更なる微細な回路パターンを形成するには不向きである。

【0010】また、このようなポリイミド前駆体がイミド化される際に材料収縮が起こることによって、銅箔51とポリイミド樹脂層52との間に歪みが生じて接着強度が劣化するという問題もある。

【0011】さらに、従来の2層フレキシブルプリント基板では、実際にイミド化する際に、図9に示すように、銅箔上にポリアミック酸からなるポリイミド前駆体*

*用ワニスを塗布したフィルム53をロール状に巻き取り、この状態で加熱処理を施してイミド化を行う。

【0012】このように、イミド化時にロール状態で加熱処理を行うので、ロール化されたフィルム53全体に均一に加熱処理が行えず、結果的にイミド化後にロールを解いたフレキシブルプリント基板50では、巻き取り軸に最も近い巻芯部53a、中間部53b及び巻外部53cに相当する各部分において、銅箔51とポリイミド樹脂層52との接着強度がばらついてしまい、均一な品質が得られないという問題がある。詳しくは、特に、巻芯部53aから中間部53bに相当する部分のものは、銅箔とポリイミド樹脂層との接着強度が安定しなかった。

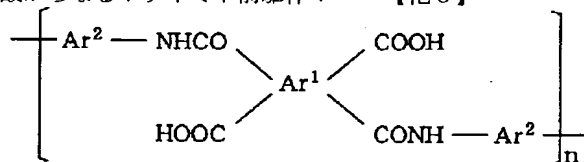
【0013】そこで、本発明は、このような実情に鑑みて提案されたものであり、接着強度が向上されて、しかも接着強度のばらつきが抑えられて品質が均一化されるとともに、カールが極力抑えられて寸法安定性に優れた微細な回路に十分対応可能なフレキシブルプリント基板を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上述した目的を達成する本発明に係るフレキシブルプリント基板は、導体上に少なくとも1層以上のポリイミド樹脂層が形成されてなるものであり、上記導体に接するポリイミド樹脂層が、酸無水物成分とアミン成分とが反応してなる下記の化5に示されるポリアミック酸成分と、酸無水物成分とイソシアネート成分とが反応してなる下記の化6に示されるポリイミド成分とを含有するポリイミド前駆体を、イミド化して形成されることを特徴とするものである。

【0015】

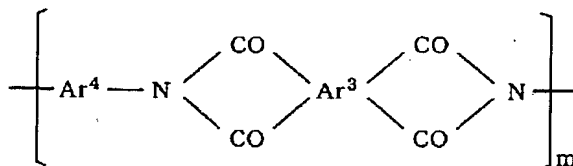
【化5】



(但し、式中の Ar^1 , Ar^2 は芳香族基であり、上記 n は整数である)

【0016】

※ ※ 【化6】



(但し、式中の Ar^3 , Ar^4 は芳香族基であり、上記 m は整数である)

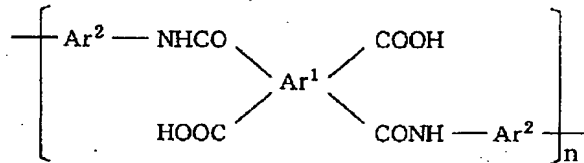
【0017】このように、本発明に係るフレキシブルプリント基板は、導体に接するポリイミド樹脂層の材料で

あるポリイミド前駆体が、上記化5に示すポリアミック酸成分の他に、上記化6に示すポリイミド成分を含有している。

【0018】即ち、本発明に係るフレキシブルプリント基板では、導体に接するポリイミド樹脂層の材料であるポリイミド前駆体がイミド化処理を施す前に予め部分イミド化されているため、このポリイミド前駆体がイミド化されることによる材料収縮が小さく抑えられる。その結果、本発明に係るフレキシブルプリント基板によれば、イミド化時における導体と当該導体に接するポリイミド樹脂層との間に生じる歪みが抑えられて、導体とポリイミド樹脂層との接着強度が向上される。

【0019】しかも、本発明に係るフレキシブルプリント基板では、ロール化してイミド化する際に、上記の材料収縮が小さく抑えられるので、イミド化後にロールを解いたフレキシブルプリント基板において巻芯部、中間部及び巻取部に相当する各部分において、導体とポリイミド樹脂層との接着強度のばらつきが抑えられて、品質が極力均一化される。

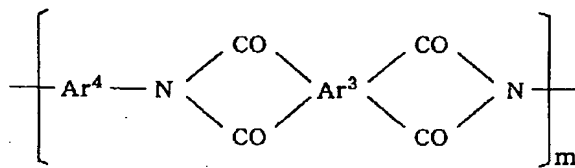
【0020】さらに、本発明に係るフレキシブルプリント



(但し、式中の Ar^1 , Ar^2 は芳香族基であり、上記 n は整数である)

【0023】

※ ※ 【化8】



(但し、式中の Ar^3 , Ar^4 は芳香族基であり、上記 m は整数である)

【0024】このように、本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、導体に接する第1のポリイミド樹脂層の材料であるポリイミド前駆体として、上記化7に示すポリアミック酸成分の他に、上記化8に示すポリイミド成分を含有したものをを用いてポリイミド前駆体層を形成する。

【0025】即ち、本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、第1のポリイミド樹脂層の材料であるポリイミド前駆体として、イミド化処理を施す前に予め部分イミド化されている材料を用いるため、この第1のポリイミド樹脂層の材料であるポリイミド前駆体がイミド化されることによる材料収縮が小さく抑えられ

* ト基板では、ポリイミド前駆体がイミド化されることによる材料収縮が小さく抑えられるため、カールが極力抑えられる。

【0021】また、本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法は、導体上に、酸無水物成分とアミン成分とが反応してなる下記の化7に示されるポリアミック酸成分と、酸無水物成分とイソシアネート成分とが反応してなる下記の化8に示されるポリイミド成分とを含有する第1のポリイミド前駆体用ワニス塗工して第1のポリイミド前駆体層を形成する工程と、上記第1のポリイミド前駆体層上に酸無水物成分とアミン成分とが反応してなるポリアミック酸成分からなる第2のポリイミド前駆体用ワニスを塗工して第2のポリイミド前駆体層を形成する工程と、上記第1のポリイミド前駆体層及び第2のポリイミド前駆体層を熱処理してイミド化することにより第1のポリイミド樹脂層及び第2のポリイミド樹脂層を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0022】

【化7】

る。その結果、本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法によれば、イミド化時における導体と第1のポリイミド樹脂層との間に生じる歪みが抑えられて、導体と第1のポリイミド樹脂層との接着強度が向上される。

【0026】しかも、本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、ロール化してイミド化する際に上記の材料収縮が小さく抑えられるので、イミド化後にロールを解いたフレキシブルプリント基板において巻芯部、中間部及び巻取部に相当する各部分において、導体と第1のポリイミド樹脂層との接着強度のばらつきが抑えられて、品質が極力均一なものとなる。

【0027】さらに、本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、ポリイミド前駆体がイミド化されることによる材料収縮が小さく抑えられるため、カールが極力抑えられる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明を適用したフレキシブルプリント基板1の一例の断面図である。

【0029】本発明のフレキシブルプリント基板1は、図1に示すように、銅箔2の一主面2a上に第1のポリイミド樹脂層3a、第2のポリイミド樹脂層3bが順次積層されてなるものである。そして、このフレキシブルプリント基板1は、銅箔2にエッチングによって所望の回路パターンが形成されて、電子機器等の電氣的接続に用いられるフレキシブルプリント配線板となされる。

【0030】銅箔2としては、具体的には、電解銅箔や圧延銅箔等を使用することができる。銅箔2の厚さは、 $35\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $8\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ が微細回路を形成する上で好ましい。ここで、銅箔2の厚さが $18\mu\text{m}$ 以上であると、微細回路の形成が難しい。銅箔2の厚さが $8\mu\text{m}$ 以下であると、塗布工程でしわ等が生じやすく作業しにくい。

【0031】なお、銅箔2は、第1のポリイミド樹脂層3aや第2のポリイミド樹脂層3bのイミド化温度である $250^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ の雰囲気中で熱処理すると、熱線膨張係数が上昇する性質がある。例えば、銅箔2の熱線膨張係数は、イミド化前には $16.0\times 10^{-6}\sim 18.0\times 10^{-6}/\text{K}$ であるが、イミド化後になると $18.0\times 10^{-6}\sim 20.0\times 10^{-6}/\text{K}$ となる。

【0032】また、銅箔2は、表面処理を施さない銅箔が最適であるが、亜鉛やクロムや酸化等によって表面処理した場合には、中心線平均粗さRaが $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下が良い。

* 【0033】なお、本発明のフレキシブルプリント基板1の導体としては、銅箔2に限らず、アルミニウム、鉄等の金属箔でも良い。さらに、これら金属とベリリウム、ニッケル、クロム、タングステン等との合金からなる金属箔、例えば、ベリリウム銅箔、ステンレス箔でも良く、また、銅とアルミニウムの複合箔等であっても良い。

【0034】そして、これら金属箔の表面に対して、接着強度の向上のために、マット処理やニッケルや亜鉛メッキや酸化処理等を施しても良い。また、アルミニウムアルコラート、アルミニウムキレート、シランカップリング剤、イミダゾール処理等の化学的な表面処理を施すことも可能である。

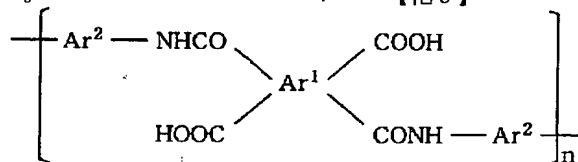
【0035】特に、本発明のフレキシブルプリント基板1において、銅箔2と接する第1のポリイミド樹脂層3aは、酸無水物成分とアミン成分とが反応してなる化9に示されるポリアミック酸成分と、酸無水物成分とイソシアネート成分とが反応してなる化10に示されるポリイミド成分とを含有してなるポリイミド前駆体を、イミド化して形成されるものである。

【0036】言い換えれば、本発明のフレキシブルプリント基板1では、第1のポリイミド樹脂層3aの材料として用いる第1のポリイミド前駆体用ワニスが、化10に示すようなポリイミド成分を含有することにより、イミド化工程前に既に部分的にイミド化された状態である。詳しくは、後述するように、第1のポリイミド前駆体用ワニスは、ジイソシアネート成分により部分イミド化されている。

【0037】そして、第1のポリイミド樹脂層3aは、この第1のポリイミド前駆体用ワニスに銅箔2上に塗布され乾燥された後に、イミド化工程を経て形成されるものである。

【0038】

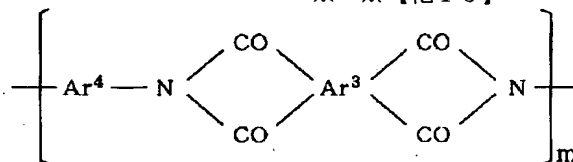
【化9】



(但し、式中の Ar^1 , Ar^2 は芳香族基であり、上記nは整数である)

【0039】

※ ※ 【化10】



(但し、式中の Ar^3 , Ar^4 は芳香族基であり、上記mは整数である)

【0040】上記の化9に示す成分は、通常のポリアミ 50 ック酸成分であり、酸二無水物と芳香族ジアミンとが縮

合されてなる。よって、化9に示される Ar^1 、 Ar^2 は、以下に示す酸二無水物と芳香族ジアミンとの縮合物から構成される芳香環部分である。なお、この芳香環部分は、適宜置換されたものでも良い。

【0041】酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（ジカルボキシフェニル）スルホン酸二無水物、ビス（ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等を用いることができる。

【0042】芳香族ジアミンとしては、例えば、*o*-, *m*-及び*p*-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ビス[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、1,4'-ビス(4'-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル等を好適に用いることができる。

【0043】上記の化10に示す成分は、上記酸二無水物に芳香族ジイソシアネートが反応（イミド化反応）してイミド環が形成されたものである。よって、化10に示される Ar^1 、 Ar^2 は、以下に示す芳香族ジイソシアネート化合物と上記の酸二無水物との縮合物から構成される芳香環部分である。なお、この芳香環部分は、適宜置換されたものでも良い。

【0044】上記の芳香族ジイソシアネート化合物としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0045】このように、本発明のフレキシブルプリント基板1では、銅箔2に接する第1のポリイミド樹脂層3aの材料として用いる第1のポリイミド前駆体用ワニスが、上記化10に示すポリイミド成分を含有している。

【0046】即ち、本発明のフレキシブルプリント基板1では、第1のポリイミド樹脂層3aの材料であるポリイミド前駆体がイミド化処理を施す前に予め部分イミド化されているため、この第1のポリイミド樹脂層3aの材料であるポリイミド前駆体がイミド化されることによる材料収縮を小さく抑えることができる。その結果、本発明のフレキシブルプリント基板1によれば、イミド化時における銅箔2と第1のポリイミド樹脂層3aとの間に生じる歪みが抑えられて、銅箔2と第1のポリイミド樹脂層3aとの接着強度を向上することができる。

【0047】しかも、本発明のフレキシブルプリント基板1では、ロール化してイミド化する際に、上記の材料収縮が小さく抑えられるので、イミド化後にロールを解いたフレキシブルプリント基板において巻芯部、中間部

及び巻取部に相当する各部分において、銅箔2と第1のポリイミド樹脂層3aとの接着強度のばらつきが抑えられて、品質が極力均一化された高品質なものとすることができる。

【0048】さらに、本発明のフレキシブルプリント基板1では、ポリイミド前駆体がイミド化されることによる材料収縮が小さく抑えられるため、カールが極力抑えられて良好な平面性が得られたものとなる。

【0049】なお、このとき、第1のポリイミド樹脂層3aに用いられる第1のポリイミド前駆体用ワニス中において化10に示す成分の割合は、化9に示す成分及び化10に示す成分の和を100モル%としたときに10モル%~70モル%が好ましく、より好ましくは30モル%~50モル%の範囲が良い。

【0050】ここで、使用した芳香族ジイソシアネート化合物のモル数を、ポリアミック酸のイミド化率とする。すなわち、第1のポリイミド樹脂層3aの第1のポリイミド前駆体用ワニスでは、化10に示すようなポリイミド成分を含有することにより、イミド化工程前に既に10モル%~70モル%イミド化されているのが好ましく、より好ましくは30モル%~50モル%イミド化されているのが良い。言い換えれば、上記第1のポリイミド前駆体用ワニスは、既に部分的にイミド化された率（以下、仕込みイミド化率と称する。）が10モル%~70モル%であると好ましく、30モル%~50モル%であるとより好ましい。

【0051】仕込みイミド化率が10モル%を下回ると、フレキシブルプリント基板1にカールが発生しやすくなる。一方、仕込みイミド化率が70モル%以上であると、銅箔2と第1のポリイミド樹脂層3aとの接着強度が低下する。また、熱線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / K$ 以下のポリイミド樹脂は、前駆体であるポリアミック酸の一部がイミド化していると、*N*-メチル-2-ピロリドンやジメチルアセトアミドのような極性溶媒に溶解しにくく、樹脂が分離したり、ポリアミック酸溶液がゲル化又は粘度が高くなる。このような状態であると、銅箔2上に塗布することが困難となる。そのため、仕込みイミド化率の上限としては、70モル%が限界である。

【0052】また、第1のポリイミド樹脂層3aに用いる第1のポリイミド前駆体用ワニスは、後のイミド化処理により高温下にて加熱処理を施すため、この高温の加熱処理による熱膨張を低減するために、上記仕込みイミド化率の範囲内でガラス転移温度 T_g が高いものを用いることが必要である。理想的には、この第1のポリイミド前駆体用ワニスのガラス転移温度 T_g としては、250℃以上が好ましい。ここで、250℃以下であると、イミド化の温度が300℃~400℃の高温を必要とするため、銅箔2に対する第1のポリイミド樹脂層3aの幅方向及び長手方向の接着強度や、フレキシブルプリント基板1の銅箔2をエッチング除去して回路を形成した

フレキシブルプリント配線板を作製した場合にこのフレキシブルプリント配線板の収縮率に大きなばらつきが生じやすく、寸法安定性が劣ったものとなる。

【0053】一方、第2のポリイミド樹脂層3bは、ポリイミド系樹脂の前駆体である酸二無水物と芳香族ジアミンとの縮合化合物であるポリアミック酸を主成分とする第2のポリイミド前駆体用ワニスを塗布し乾燥させた後に、イミド化されることにより形成されるものである。

【0054】上記酸二無水物及び芳香族ジアミンとしては、上述したような第1のポリイミド樹脂層3aのポリイミド前駆体に用いられる酸二無水物及び芳香族ジアミンと同様なものを用いることができる。

【0055】なお、上記第1及び第2のポリイミド樹脂層3a、3bの何れのポリイミド前駆体であるポリアミック酸溶液についても、ポリアミック酸のカルボン酸基が銅箔2等の金属箔を腐食させることが考えられるため、防錆剤を添加することができる。しかも、防錆剤は、防錆の機能の他に、金属箔との接着強度を向上させることもできる。このような防錆剤としては、例えば、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,3-トリアゾール等のトリアゾール化合物や、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物とその塩が挙げられる。そして、このような防錆剤の添加量としては、ポリアミック酸100重量部に対して1~10重量部とすることが好ましい。

【0056】また、多層構造のポリイミド樹脂層において、個々のポリイミド樹脂層3a、3b相互間の層間剥離を起こさないように接着力を向上するために、又は、銅箔2等の金属箔との接着力を向上させるために、エポキシ樹脂を添加しても良い。このエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型、ノボラックフェノール型等の汎用エポキシ樹脂を使用することができる。なお、必ずしも、エポキシ樹脂の硬化剤は必要ではないが添加しても良い。その場合、硬化剤は、ポリアミック酸溶液に配合すればよい。

【0057】また、第2のポリイミド樹脂層3bは、その熱線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / K$ 以下となされることが好ましい。つまり、第2のポリイミド樹脂層3b用のポリイミド前駆体は、イミド化後の熱線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / K$ 以下となるものであることが好ましい。この第2のポリイミド樹脂層3bの熱線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / K$ よりも大きいと、フレキシブルプリント基板1の銅箔2をエッチング除去してフレキシブルプリント配線板を作製した際に、このフレキシブルプリント配線板が平坦にならないからである。

【0058】このように、本発明のフレキシブルプリント基板1では、銅箔2上に接する第1のポリイミド樹脂層3a上に積層される第2のポリイミド樹脂層3bの熱線膨張係数が規定されることにより、カールをより効果

的に抑制することが可能となり、更なる高密度実装に求められる微細回路の形成を実現することができる。

【0059】ここで、このような熱線膨張係数に設定するには、特開昭60-157286号公報、特開昭60-243120号公報、特開昭63-239998号公報、特開平1-245586号公報、特開平3-123093号公報、特開平5-1390527号公報等に報告されるように、既存の酸二無水物と芳香族ジアミンとの組み合わせやそれぞれの化学構造、並びにこれらの配合比等を変えることにより、熱線膨張係数を自在に調整することができる。

【0060】なお、本発明を適用したフレキシブルプリント基板は、図1に示すような2層のポリイミド樹脂層からなる構造に限らず、銅箔2上に複数のポリイミド樹脂層が積層された多層構造であっても良い。このとき、特に、ポリイミド樹脂層が3層以下の多層構造であることが好ましい。4層以上だとコストアップを招き経済的でないからである。

【0061】具体的には、本発明のフレキシブルプリント基板20としては、図2に示すように、銅箔2に第1のポリイミド樹脂層13a、第2のポリイミド樹脂層13b及び第3のポリイミド樹脂層13cが順次積層形成されてなる。そして、上記第1のポリイミド樹脂層13aは、図1に示したフレキシブルプリント基板1における第1のポリイミド樹脂層3aと同様に、部分イミド化された第1のポリイミド前駆体用ワニスをイミド化してなるものである。また、上記第2のポリイミド樹脂層13bは、図1に示したフレキシブルプリント基板1における第2のポリイミド樹脂層3bと同様に、従来公知のポリアミック酸溶液をイミド化されてなるものである。

【0062】ここで、第3のポリイミド樹脂層13cは、上記第2のポリイミド樹脂層13bと同様に、従来公知のポリアミック酸溶液がイミド化されてなるものである。そして、このフレキシブルプリント基板20においては、外側に位置する第3のポリイミド樹脂層13cは、中央に位置する第2のポリイミド樹脂層13bよりも熱線膨張係数が高い方が好ましい。このような構成とすることにより、銅箔2との接着強度を向上させることができるとともに、フレキシブルプリント基板20のカールを抑えることができる。

【0063】そして、特に、銅箔2側の第1のポリイミド樹脂層13aの熱線膨張係数が外側の第3のポリイミド樹脂層13cの熱線膨張係数よりも若干大きいとより好ましい。これは、銅箔2の表面粗さがカールに影響を及ぼすためである。

【0064】このように、ポリイミド樹脂層を多層構造にすることにより、熱線膨張係数を銅箔2の熱線膨張係数とより近い値に調整することができ、カールを抑制することができる。特に、銅箔2に対して外側の層のポリイミド系樹脂の厚さによってカールを制御することができる。

【0065】なお、本発明のフレキシブルプリント基板としては、銅箔 2 との接着強度を向上させるとともにその接着強度のばらつきを抑えることを目的とする場合には、銅箔 2 上に形成されるポリイミド樹脂層は単層でも良く、化 9 及び化 10 に示すような部分的にイミド化されたポリイミド前駆体を用いて当該ポリイミド前駆体をイミド化してポリイミド樹脂層を形成すれば良い。但し、上述したように、接着強度だけでなく、カールの抑制をより効果的に実現するには、銅箔 2 と接する第 1 のポリイミド樹脂層上に積層される第 2 のポリイミド樹脂層の熱線膨張係数を規定することがより好ましい。

【0066】つぎに、以上のように構成される本発明のフレキシブルプリント基板 1 の製造方法について、図面を参照しながら説明する。

【0067】まず、図 3 に示すような導体である銅箔 2 を用意する。

【0068】次に、この銅箔 2 上に形成する第 1 のポリイミド樹脂層 3 a の材料である第 1 のポリイミド前駆体用ワニスを以下のように合成し調整する。始めに、過剰な酸二無水物と芳香族ジアミンとを溶剤中に溶解して反応させて、両末端が酸二無水物であるポリアミック酸プレポリマーを作る。そして、このポリアミック酸プレポリマー中に芳香族ジイソシアネート化合物を添加し、ポリアミック酸プレポリマー中の酸二無水物と上記芳香族ジイソシアネート化合物とを反応させて直接イミド環を持つポリアミック酸溶液を作る。このとき、芳香族ジイソシアネート化合物との反応は、ポリアミック酸のカルボキシル基より酸二無水物の方が反応し易いため、例えば、60℃等の温和な条件下で行うことができる。

【0069】なお、上記溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶剤、N, N'-ジメチルアセトアミド等のアセトアミド系溶剤、クレゾール等のフェノール系溶剤を使用可能であるが、安全性の点から N-メチル-2-ピロリドンの使用が好ましい。又、キシレン、トルエン、エチレングリコールモノエチルエーテル等も混合して使用することができる。

【0070】以上のようにして、第 1 のポリイミド樹脂層 3 a 用の部分的にイミド化された第 1 のポリイミド前駆体用ワニスが合成される。

【0071】次に、このように合成された第 1 のポリイミド前駆体用ワニスを、図 4 に示すように、銅箔 2 上に例えばナイフコート、バーコート等の公知のコートニング方法により膜厚 1 μm ~ 5 μm となるように塗布し、その後、連続乾燥炉にて乾燥させて溶剤を所定量揮発させ、既に部分的にイミド化された第 1 のポリイミド前駆体層 3 1 を形成する。なお、上記連続乾燥炉としては、カールの発生を抑制するために、アーチ型炉やフローティング炉等が好ましいが、これらに限定されるものでない。

【0072】ここで、乾燥温度としては、ポリイミド前

駆体層の残存揮発量%で決定する。この残存揮発量は、未乾燥の溶剤及びイミド化による縮合水の和と考えられる。

【0073】このとき、第 1 のポリイミド前駆体層 3 1 の残存揮発量は、20% ~ 30% が好ましい。20% 以下であると、後に形成される第 2 のポリイミド樹脂層 3 b との接着強度が低下してしまい、層間剥離が生じやすい。また、30% 以上であると、出来上がったフレキシブルプリント基板 1 における金属箔とポリイミド樹脂層との接着強度やフレキシブルプリント基板 1 のイミド化後の収縮が、巻芯部分、中間部分及び巻取部分で安定せず、均一な品質のものが得られないからである。また、30% 以上であると、イミド化の際に発泡する虞がある。

【0074】次に、このポリイミド前駆体層 3 1 上に形成する第 2 のポリイミド樹脂層 3 b 用の第 2 のポリイミド前駆体用ワニスを以下のように作製する。

【0075】この第 2 のポリイミド前駆体用ワニスは、第 1 のポリイミド前駆体用ワニスと同様な極性溶媒中で上述したような酸二無水物と芳香族ジアミンとを反応させて合成する。なお、この反応は発熱反応であるため、必要に応じて冷却を行いながら反応を制御するものとする。通常、約 0℃ ~ 90℃、好ましくは約 5℃ ~ 50℃にて反応させる。溶液の粘度が高い場合には、90℃に近い温度で熱処理することにより粘度を低下させることができる。このとき、酸二無水物と芳香族ジアミンとを同時に加えても良いし、又はどちらか一方を先に極性溶媒中に溶解又は懸濁させておき、他方を徐々に添加させつつ反応させても良い。酸二無水物と芳香族ジアミンのモル比は、当モルとなるのが望ましいが、約 10 : 9 ~ 9 : 10 の範囲内で両成分のどちらか一方を過剰量用いても良い。

【0076】以上のようにして、第 2 のポリイミド樹脂層に用いる第 2 のポリイミド前駆体用ワニスが合成される。

【0077】次に、このように合成された第 2 のポリイミド前駆体用ワニスを、図 5 に示すように、第 1 のポリイミド前駆体層 3 1 上に塗布し、その後連続乾燥炉にて乾燥して溶剤を所定量揮発させ、第 2 のポリイミド前駆体層 3 2 を形成し、金属複合フィルム 3 0 を得る。上記連続乾燥炉としては、第 1 のポリイミド前駆体層 3 1 を形成する場合と同様なものを用いることができる。

【0078】このとき、第 1 のポリイミド前駆体層 3 1 と第 2 のポリイミド前駆体層 3 2 とを合わせた残存揮発量を 30% ~ 50% とすることが好ましい。30% 以下であると、後にイミド化されて形成される第 2 のポリイミド樹脂層 3 b との接着強度が低下してしまい、層間剥離を生じやすい。また、50% 以上であると、次工程にて発泡が起こる。そのため、連続乾燥炉の温度は、溶剤の飛散による発泡が起こらない温度で特に限定しない

が、例えば、N-メチル-2-ピロリドンを用いた場合、その沸点が204℃であるので残存揮発量を50%以下とするためには、最高温度を170℃とすれば良い。

【0079】次に、このような工程を経て形成された第1のポリイミド前駆体層31及び第2のポリイミド前駆体層32には、各前駆体層中にかなりの溶媒が残存しているので、ここで加熱処理を施して溶媒を揮発させておくことが好ましい。

【0080】通常、このときの乾燥温度は、210℃～250℃が好ましく、この加熱処理によりポリイミド前駆体層31、32全体の残存揮発量が7%～10%程度に調整することが好ましい。250℃以上であると、銅箔2と接する第1のポリイミド前駆体層31中のポリアミク酸がイミド化してしまい、イミド化処理前にイミド化率が上述したような所定範囲から外れる虞がある。その結果、金属複合フィルム30のカールを抑えることが難しくなる。210℃以下では残存揮発量を7%以下にすることができない。また、この加熱処理により残存揮発量を7%以下にしないと、次工程のロール状でイミド化する際にブロッキングが起こり、金属複合フィルム30同士が互にくっついてしまう。

【0081】次に、図6に示すように、上記の金属複合フィルム30をロール状に巻き取り、300℃～350℃の温度範囲で加熱処理を施して上記の第1及び第2のポリイミド前駆体層31、32を一気にイミド化して、最終的に、図7に示すような銅箔2上に第1及び第2のポリイミド樹脂層3a、3bが形成されたフレキシブルプリント基板1を作製する。

【0082】なお、ポリイミド樹脂層を3層以上有するフレキシブルプリント基板を作製するには、上記の図5の工程と同様にしてポリイミド前駆体層を順次塗布乾燥して積層形成した後に、上記の図6の工程と同様にしてイミド化を行えば良い。

【0083】また、従来より提案されているフレキシブルプリント基板の一例としては、導体上に形成するポリイミド樹脂層が、化10に示すような構造となされているものがある。しかし、このポリイミド樹脂層は、あくまでも酸無水物とジアミンとからなるポリイミド前駆体をイミド化することによって、化10に示すような構造となされたものである。

【0084】一方、本発明のフレキシブルプリント基板1では、上述したように、第1のポリイミド樹脂層3aが、既に部分的にイミド化された化10に示す成分を含むポリイミド前駆体を用いて、このポリイミド前駆体のうちのイミド化されていない成分を完全にイミド化することによって形成されるものである。

【0085】よって、上記の従来例と本発明とは、導体上に形成するポリイミド樹脂層のポリイミド前駆体の構成成分が異なるものである。

【0086】また、従来より提案されているフレキシブルプリント基板の他の例としては、導体上に多層構造のポリイミド樹脂層を積層形成したものがある。このフレキシブルプリント基板は、導体上にポリイミド前駆体を塗工及び乾燥した後に、順次ポリイミド前駆体の塗工及び乾燥を繰り返すことにより、多層のポリイミド前駆体層を形成する。そして、その後に、この多層のポリイミド前駆体層を一気にイミド化することにより、多層構造のポリイミド樹脂層を形成するものである。

【0087】ここで、ポリイミド前駆体を塗工及び乾燥する毎に、若干ポリイミド前駆体がイミド化される。そのため、最終的に多層のポリイミド前駆体層を一気にイミド化する前の段階で、既に多層のポリイミド前駆体が若干部分的にイミド化されている。

【0088】しかし、この従来のフレキシブルプリント基板では、部分的にイミド化されているが、この部分イミド化のイミド化率を制御することは製造上非常に困難であり、大量生産を考慮すると品質の均一なものを製造するという点で非常に不利である。

【0089】一方、本発明のフレキシブルプリント基板1では、最終的にイミド化する前に、導体上に接するポリイミド前駆体層が部分的にイミド化されているという点では上記の従来例と一見同一のようである。しかし、上記の従来例ではポリイミド前駆体を塗工した後の乾燥工程にて当該ポリイミド前駆体が若干部分的にイミド化されるのに対して、本発明では使用するポリイミド前駆体が始めからイソシアネート成分を含有することにより部分的にイミド化されており、このような予め部分イミド化されているポリイミド前駆体を積極的に用いるものである。

【0090】すなわち、上記の従来例と本発明とは、多層構造のポリイミド前駆体層を完全にイミド化する前に、若干部分イミド化されている点では同一のようだが、部分イミド化する方法が全く異なる。しかも、本発明では、イソシアネート成分により部分的にイミド化するため、部分的にイミド化する際のイミド化率、つまり仕込みイミド化率を容易に制御することが可能であり、製造工程上、非常に有利である。

【0091】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的な実験結果に基づいて説明する。

【0092】まず、ポリアミク酸を次のように合成した。そして、合成したポリアミク酸溶液をイミド化してなるポリイミド系樹脂の熱線膨張係数を測定するため、以下のようなポリイミドフィルムを作製した。

【0093】＜部分イミド化されたポリアミク酸溶液の合成＞

合成例(1)-1

まず、4, 4'-ジアニロジフェニルエーテル(DPE) 120g(0.6モル)を、2.0kgのN-メチ

ルー 2-ピロリドン中に溶解し、20℃に保持しながら、次いで、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) 218g (1.0モル) を添加し1時間反応させて、両末端が酸無水物のプレポリマーを得た。

【0094】次に、この酸無水物のプレポリマーにトリジンジイソシアネート (TODI) 105.6g (0.4モル) を添加し、60℃まで徐々に昇温した。この反応初期では二酸化炭素の泡の発生が認められ増粘した。そして、これにN-メチルー 2-ピロリドン 2.0kg を分添しながら2時間反応させて、部分イミド化されたポリアミック酸溶液を得た。

【0095】合成例 (1) - 2 ~ 合成例 (1) - 9
表1に示すように、酸二無水物、芳香族ジアミン、芳香族ジイソシアネートの種類や割合等を変化させた以外は、合成例 (1) - 1 と同様にして、部分イミド化されたポリアミック酸溶液を得た。

【0096】以上のようにして得られた部分イミド化された各ポリアミック酸溶液について、以下のような特性を評価した。その結果を表1に示す。

【0097】(1) 仕込みイミド化率の測定
この部分イミド化されたポリアミック酸溶液の既にイミ*

*ド化された割合を仕込みイミド化率とし、このポリアミック酸溶液の仕込みイミド化率を次のようにして測定した。

【0098】赤外線吸光分析計を使用し表面反射法 (ATR法) により、イミド基の吸収波長 1780 cm^{-1} の吸光量を、同試料を100モル%イミド化した時のイミド基の吸光量に対する百分率から算出した。

【0099】(2) 粘度及び固形分の測定
この部分イミド化されたポリアミック酸溶液の粘度及び固形分の割合をそれぞれB型粘度計及び300℃における乾燥減量により測定した。

【0100】(3) ガラス転移温度の測定
この部分イミド化されたポリアミック酸溶液を厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔に塗布して溶剤を乾燥した後、350℃で10分間イミド化した。その後、この銅箔をエッチングで除去し、ポリイミドフィルムを得た。このようにして得られたポリイミドフィルムのガラス転移温度を、示差走査熱量計法 (DSC法) により測定した。

【0101】

【表1】

合成例	酸二無水物 (モル)	ジアミン (モル)	芳香族ジイソ シアネート (モル)	仕込み イミド化率 (モル%)	溶液の状態 粘度 PaS	固形分 %	ガラス 転移温度 ℃
(1) - 1	PMDA (1.0)	DPE (0.6)	TODI (0.4)	40	20	10	305
(1) - 2	PMDA (1.0)	DPE (0.9)	TODI (0.1)	10	7	10	285
(1) - 3	PMDA (1.0)	DPE (0.7)	TODI (0.3)	30	15	10	290
(1) - 4	PMDA (1.0)	DPE (0.5)	TODI (0.5)	50	25	8	300
(1) - 5	PMDA (1.0)	DPE (0.3)	TODI (0.7)	70	30	8	315
(1) - 6	PMDA (1.0)	DPE (0.6)	NDI (0.4)	80	ゲル化	-	-
(1) - 7	PMDA (1.0)	DPE (0.6)	NDI (0.4)	40	5	10	290
(1) - 8	BPDA (1.0)	DPE (0.6)	NDI (0.4)	40	20	10	270
(1) - 9	BPDA (1.0)	DPE (0.6)	TODI (0.4)	40	30	10	260

PMDA : ピロメリット酸二無水物
BPDA : 3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
DPE : 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル
TODI : トリジンジイソシアネート
NDI : 1, 5-ナフタリンジイソシアネート

【0102】<ポリアミック酸溶液の合成>

合成例 (2) - 1

始めに、温度制御できるジャケット付きの60リットルの反応釜に、パラフェニレンジアミン (PDA、三井化学社製) 0.866kg (8.00モル) と、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (DPE、和歌山精化社製) 1.603kg (8.00モル) とを窒素ガス雰囲気下で溶剤N-メチルーピロリドン (NMP、三菱化学社製) 約44kgに溶解した。その後、50℃においてピロメリット酸二無水物 (PMDA、三菱ガス化学社

製) 3.523kg (16.14モル) を徐々に加えながら3時間反応させた。このようにして、固形分約12%の25℃における粘度20Pa・Sのポリアミック酸溶液を得た。

【0103】次に、このポリアミック酸溶液を銅箔上にイミド化後のフィルムの厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布し、80℃~160℃の連続炉で溶剤を飛散させた後、230℃~350℃まで昇温し、350℃で30分間加熱処理してイミド化した。

【0104】その後、塩化第2銅溶液でエッチングして

銅箔を除去し、ポリイミドフィルムを作製した。

【0105】合成例(2)-2～合成例(2)-7

表2に示すように、酸二無水物、芳香族ジアミンの種類や割合を変化させた以外は、合成例(2)-1と同様にして、ポリアミック酸溶液を合成した。

【0106】以上のようにして得られたポリイミドフィルムの熱線膨張係数を以下のようにして測定し、その結果を表2に示す。

* 【表2】

合成例	酸二無水物の種類	ジアミンの種類		mol比 ジアミン (a)/(b)	熱線膨張係数 $\times 10^{-6}/K$
		ジアミン(a)	ジアミン(b)		
(2)-1	PMDA	DPE	PDA	50/50	20
(2)-2	PMDA	DPE	PDA	90/10	30
(2)-3	BPDA	DPE	DABA	25/75	20
(2)-4	BPDA	DPE	PDA	80/20	28
(2)-5	BPDA	DPE	PDA	10/90	10
(2)-6	BPDA	DPE	-	100/0	35
(2)-7	DSDA	DPE	PDA	90/10	39

PMDA : ピロメリット酸二無水物
BPDA : 3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
DSDA : 3,3',-4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物
DPE : 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
DABA : 4,4'-ジアミノベンズアニリド
PDA : パラフェニレンジアミン

【0109】つぎに、以上のようにして得られたポリアミック酸溶液を用いて、フレキシブルプリント基板を作製した。

【0110】<フレキシブルプリント基板の作製>

実施例1

まず、厚さ18 μ m、幅540 μ mの電解銅箔（商品名：CF-T9-LP、福田金属社製）を用意し、この銅箔上に、合成例(1)-1の部分イミド化されたポリアミック酸溶液を、乾燥後の厚さが2 μ mとなるように連続塗工して乾燥させ、第1のポリイミド前駆体層を形成した。このとき、残存揮発量は25%であった。

【0111】次に、この第1のポリイミド前駆体層上に合成例(2)-1のポリアミック酸溶液を、イミド化後の厚さが22 μ mとなるように連続塗工して乾燥させ、第2のポリイミド前駆体層を形成した。このとき、第1及び第2のポリイミド前駆体層を合わせた残存揮発量は30%であった。

【0112】更に、この上に、合成例(2)-2のポリアミック酸溶液を、イミド化後の厚さが3 μ mとなるように連続塗工して乾燥させ、第3のポリイミド前駆体層を形成した。このとき、第1、第2及び第3のポリイミド前駆体層の3層を合わせた残存揮発量は38%であった。

【0113】次に、銅箔2上に第1、第2及び第3のポリイミド前駆体層が順次積層された金属複合フィルムを

* 【0107】(4) 熱線膨張係数の測定

得られたポリイミドフィルムについて、サーマルメカニカルアナライザー（TMA：SCC150CU、S11社製）を使用し、荷重2.5～5.0gをかけた引張法により、100℃～350℃の温度範囲の測定データに従って、熱線膨張係数を測定した。

【0108】

30

230℃の連続乾燥炉にて加熱処理し、余分な溶剤を揮発させた。このとき、3層の残存揮発量は、7.9%となった。

【0114】次に、この金属複合フィルム100m分を、直径250mmのステンレス管に銅箔が内側となるように巻き取った。そして、このロール状の金属複合フィルムを窒素置換ができるバッチオープンに入れ、オープン内に窒素ガスを吹き込み、酸素濃度が0.1%になるまで窒素置換を行った。その後、窒素ガスを吹き込みながら昇温し、約1時間かけて350℃に到達させた。

【0115】その後、この350℃にて15分間保持して、第1、第2及び第3のポリイミド前駆体を完全にイミド化し、第1、第2及び第3のポリイミド樹脂層を形成した。その後、窒素雰囲気下で200℃まで降温し、大気中で冷却した。

【0116】そして、ロール状に巻き取られた状態でイミド化されたフィルムを解いて、最終的に、長尺状のフレキシブルプリント基板を得た。

【0117】実施例2～実施例14及び比較例1

表3に示すように、ポリイミド樹脂層の種類や膜厚や残存揮発量を変化させた以外は、実施例1と同様にして、フレキシブルプリント基板を得た。

【0118】以上のようにして得られたフレキシブルプリント基板について、以下の評価試験を行い、その測定結果を表3及び表4に示した。

50

【0119】評価試験の方法

(5) 残存揮発量の測定

各ポリイミド前駆体層を塗工乾燥した毎に、形成された金属複合フィルムが含有する全揮発成分の百分率で表す。

【0120】すなわち、乾燥した金属複合フィルムの重*

$$\text{残存揮発量} = (w_0 - w_1) \times 100 / \{w_0 - (w_1 - w_2)\} \cdots (1)$$

よって、上記 w_0 をポリイミド前駆体層を形成した毎にそれぞれ測定し、さらに上記ポリイミド前駆体層をイミ
10 ド化させて上記 w_1 、 w_2 測定した。そして、測定した
 w_0 、 w_1 、 w_2 の値を上記式(1)に代入して、残存
揮発量を求めた。

【0122】(6) 接着強度の測定

各実施例のフレキシブルプリント基板をロール状に巻き
戻し、巻外部、長手方向に約50mに位置する中間部及
び巻芯部をサンプリングした。

【0123】そして、巻外部、中間部及び巻芯部のそれ
ぞれについて、各部分の銅箔を1.59mm幅にエッチ
ングによって形成し、金属箔の引きはがし強さJIS
C6471に準じて、各銅箔を基板面とは90度の垂直
20 方向に引き剥がすことにより接着強度を測定した。

【0124】(7) 寸法安定性(収縮率)の測定

片面銅張積層板の寸法安定性JIS C6471に準
じた方法に従った。詳しくは、各実施例のフレキシブル
プリント基板の巻外部、中間部及び巻芯部の各部分につ
いて、210mm×210mmの大きさの標点をつけ、
標点間の距離を測定する。その後、銅箔をエッチングに

*量を w_0 とし、イミド化して形成したフレキシブルプ
リント基板の重量を w_1 とし、イミド化後のフレキシブル
プリント基板から金属箔をエッチングにより除去して得
られる複合ポリイミドフィルムの重量を w_2 とすると、
残存揮発量は、下記式(1)にて示される。

【0121】

より除去して複合ポリイミドフィルムを作製し、この複
合ポリイミドフィルムを乾燥してエッチング及び乾燥後
の標点間の距離を測定し、フレキシブルプリント基板の
標点間の距離との比率を計算して寸法安定性を求めた。
更に、複合ポリイミドフィルムを280℃に10分間放
置して加熱処理後の寸法安定性を同様にして測定した。

【0125】(8) カールの測定

フレキシブルプリント基板を100mm×100mmの
大きさに切断して試験片を作製し、この試験片を常温で
所定時間放置した後に、下が凸の状態では水平な板の上
に載せたときの四隅の高さの平均から曲率半径を算出し
た。また、試験片を260℃で所定時間放置した後に、
同様にカールの曲率半径を算出した。

【0126】また、実施例のフレキシブルプリント基板
の銅箔をエッチングにより除去して複合ポリイミドフィ
ルムを作製し、各複合ポリイミドフィルムについて、上
記の方法と同様にして常温及び260℃下で放置後のカ
ールの曲率半径を算出した。

【0127】

【表3】

実施例	第1のポリイミド樹脂層			第2のポリイミド樹脂層			第3のポリイミド樹脂層			仕込みイミド化率 第1のポリイミド層 %	熱線膨張率	
	合成例	厚さ μm	残存揮発量%	合成例	厚さ μm	残存揮発量%	合成例	厚さ μm	残存揮発量%		第2のポリイミド層 $\times 10^{-6}/\text{K}$	第3のポリイミド層 $\times 10^{-6}/\text{K}$
1	(1) 1	2	25	(2) 1	22	30	(2) 2	3	38	40	20	30
2	(1) 3	2	25	(2) 1	22	32	(2) 2	3	40	30	20	30
3	(1) 4	2	27	(2) 1	24	38	(2) 2	3	36	50	20	30
4	(1) 1	2	25	(2) 3	20	35	(2) 4	3	40	40	20	28
5	(1) 7	2	25	(2) 3	22	30	(2) 4	3	39	40	20	28
6	(1) 8	2	26	(2) 3	22	31	(2) 4	3	38	40	20	28
7	(1) 9	2	25	(2) 3	23	30	(2) 4	3	38	40	20	28
8	(1) 8	2	25	(2) 5	22	33	(2) 6	3	39	40	10	35
9	(1) 1	2	25	(2) 2	22	30	(2) 6	3	39	40	30	35
10	(1) 1	2	26	(2) 6	22	35	(2) 7	3	41	40	35	39
11	(1) 1	2	27	(2) 6	22	35	(2) 5	3	39	40	35	10
12	(1) 2	2	26	(2) 1	22	35	(2) 2	3	38	10	20	30
13	(1) 5	2	28	(2) 1	24	40	(2) 2	3	36	70	20	30
14	(1) 6	施工できず		—	—	—	—	—	—	80	—	—
比較例 1	(2) 2	2	25	(2) 1	22	32	(2) 2	3	40	0	20	30

【0128】

【表4】

実施例	接着強度の安定性 kgf/cm			寸法安定性(収縮率) % (a) エッチング後 (b) 加熱処理後			カール (曲率半径) mm フレキシブル プリント基板			
	巻外部	中間部	巻芯部	巻外部	中間部	巻芯部	常 態	260℃	常 態	260℃
1	材 破	2. 50	材 破	(a) 0.008 (b)-0.075	(a) 0.008 (b)-0.080	(a) 0.007 (b)-0.072	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞
2	材 破	2. 00	2. 25	(a) 0.010 (b)-0.065	(a) 0.025 (b)-0.120	(a) 0.010 (b)-0.095	フラット ∞	カール 500mm	フラット ∞	フラット ∞
3	材 破	材 破	材 破	(a) 0.007 (b)-0.077	(a) 0.007 (b)-0.060	(a) 0.007 (b)-0.055	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞
4	材 破	2. 45	材 破	(a) 0.008 (b)-0.075	(a) 0.008 (b)-0.080	(a) 0.007 (b)-0.072	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞
5	材 破	2. 55	材 破	(a) 0.007 (b)-0.055	(a) 0.010 (b)-0.055	(a) 0.009 (b)-0.055	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞
6	材 破	材 破	材 破	(a) 0.006 (b)-0.065	(a) 0.007 (b)-0.050	(a) 0.007 (b)-0.050	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞
7	材 破	2. 35	2. 50	(a) 0.006 (b)-0.070	(a) 0.009 (b)-0.110	(a) 0.007 (b)-0.085	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞
8	材 破	2. 50	材 破	(a) 0.007 (b)-0.055	(a) 0.010 (b)-0.055	(a) 0.009 (b)-0.055	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞	フラット ∞
9	2. 35	1. 60	2. 00	カールがきつくて測定不可			カール 50mm	カール 10mm	カール 100mm	カール 50mm
10	2. 25	0. 25	1. 55	カールがきつくて測定不可			カール 10mm	カール 10mm	カール 50mm	カール 10mm
11	2. 55	0. 30	0. 85	カールがきつくて測定不可			カール 50mm	カール 10mm	カール 100mm	カール 50mm
12	2. 50	1. 50	2. 25	(a) 0.012 (b)-0.065	(a) 0.025 (b)-0.120	(a) 0.015 (b)-0.086	カール 500mm	カール 200mm	フラット ∞	フラット ∞
13	1. 95	1. 80	1. 80	(a) 0.015 (b)-0.100	(a) 0.020 (b)-0.125	(a) 0.020 (b)-0.095	カール 300mm	カール 100mm	フラット ∞	フラット ∞
14							塗工できず測定不可			
比較例 1	2. 40	0. 35	1. 85	(a) 0.007 (b)-0.110	(a) 0.010 (b)-0.145	(a) 0.009 (b)-0.105	フラット ∞	カール 300mm	カール 500mm	カール 200mm

【0129】以上の表4の結果から示されるように、ジイソシアネートにより部分イミド化された第1のポリイミド前駆体用ワニスを用いて第1のポリイミド樹脂層が形成されてなる実施例1～実施例14は、銅箔との接着強度が非常に優れており、巻外部、中間部及び巻芯部における接着強度のばらつきも少ない。しかも、実施例1～実施例14は、巻外部、中間部及び巻芯部において収縮率、即ち寸法安定性のばらつきが少ないことがわかった。

【0130】一方、ジイソシアネートにより部分イミド化されたポリイミド前駆体用ワニスを用いていない比較例は、銅箔との接着強度が劣っており、巻外部、中間部及び巻芯部において接着強度のばらつきが大きい。しかも、比較例は、収縮率自体も大きく、寸法安定性に劣っており、巻外部、中間部及び巻芯部において収縮率のばらつきも大きい。

【0131】また、実施例1～実施例14は、比較例よりもカールが小さく抑えられていることがわかった。

【0132】以上の結果から、銅箔と接する第1のポリイミド樹脂層がジイソシアネートにより既に部分イミド化されたポリイミド前駆体をイミド化することにより形成されることにより、特に、銅箔との接着強度が向上され、また、巻外部、中間部及び巻芯部において接着強度のばらつきが少なくなつて品質が極力均一化されるとともに、寸法安定性が向上することが判明した。しかも、

カールを小さく抑えることも可能であることが判明した。

【0133】なお、第1のポリイミド樹脂層の材料であるポリイミド前駆体の仕込みイミド化率が80モル%である実施例14は、実際にはこのポリイミド前駆体用ワニスを塗工することができなかった。このことから、実施例1～実施例13に示されるように、第1のポリイミド樹脂層の材料であるポリアミック酸溶液の仕込みイミド化率は、10モル%～70モル%であることが好ましいと判明した。

【0134】さらに、仕込みイミド化率が30モル%～50モル%である実施例1～実施例11は、仕込みイミド化率が上記の範囲外である実施例12及び実施例13よりも接着強度に優れていたり、またカールがより小さく抑えられている。このことから、第1のポリイミド樹脂層の材料であるポリアミック酸溶液の仕込みイミド化率は、30モル%～50モル%がより好ましいと判明した。

【0135】また、第1のポリイミド樹脂層上に形成される第2のポリイミド樹脂層の熱線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / K$ 以上の実施例9、実施例10及び実施例11は、第2及び第3のポリイミド樹脂層の熱線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / K$ 以下である実施例1～実施例7と比較して、カールが大きい。このことから、第1のポリイミド樹脂層上に形成される第2のポリイミド樹脂層の熱線

膨張係数が $30 \times 10^{-6} / K$ よりも大きいと、カールを抑制する効果が小さくなることがわかる。よって、第1のポリイミド樹脂層上に形成される第2のポリイミド樹脂層の熱線膨張係数は、 $30 \times 10^{-6} / K$ 以下であることがカール抑制の点でより好ましいと判明した。

【0136】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係るフレキシブルプリント基板は、導体に接する第1のポリイミド樹脂層の材料であるポリイミド前駆体が、イミド化処理を施す前に予め部分イミド化されているため、このポリイミド前駆体がイミド化されることによる材料収縮を小さく抑えることができる。

【0137】その結果、本発明に係るフレキシブルプリント基板によれば、導体と第1のポリイミド樹脂層との接着強度が向上されて、しかも接着強度のばらつきが抑えられて品質が極力均一化されるとともに、カールが極力抑えられて平面性に優れた高品質なものとなる。

【0138】また、本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法は、導体に接する第1のポリイミド樹脂層の材料であるポリイミド前駆体として、イミド化処理を施す前に予め部分イミド化された材料を用いるため、第1のポリイミド樹脂層の材料であるポリイミド前駆体がイミド化されることによる材料収縮を小さく抑えることができる。

【0139】その結果、本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法によれば、導体と第1のポリイミド樹脂層との接着強度が向上されて、しかも接着強度のばらつきが抑えられて品質が極力均一化されるとともに、カールが極力抑えられて平面性に優れた高品質なフレキシブルプリント基板を提供することができる。

*30

*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用したフレキシブルプリント基板の一例の断面図である。

【図2】本発明を適用したフレキシブルプリント基板の他の例の断面図である。

【図3】本発明を適用したフレキシブルプリント基板の製造工程のうち、銅箔を用意する工程を示す断面図である。

【図4】本発明を適用したフレキシブルプリント基板の製造工程のうち、銅箔上に第1のポリイミド前駆体層を形成する工程を示す断面図である。

【図5】本発明を適用したフレキシブルプリント基板の製造工程のうち、第1のポリイミド前駆体層上に第2のポリイミド前駆体層を形成する工程を示す断面図である。

【図6】本発明を適用したフレキシブルプリント基板の製造工程のうち、ロール化してイミド化処理を行う工程を示す斜視図である。

【図7】本発明を適用したフレキシブルプリント基板の製造工程のうち、イミド化後にロールを解いてフレキシブルプリント基板が得られた工程を示す断面図である。

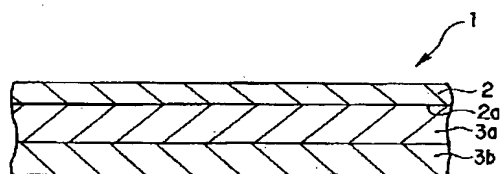
【図8】従来のフレキシブルプリント基板の一例を示す断面図である。

【図9】従来のフレキシブルプリント基板を作製する際のイミド化工程を示す斜視図である。

【符号の説明】

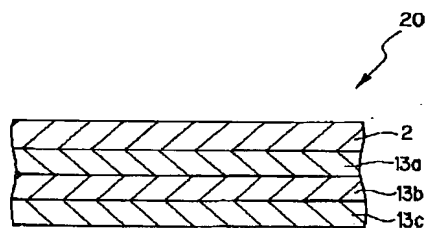
1, 20 フレキシブルプリント基板、 2 銅箔、
3a, 13a 第1のポリイミド樹脂層、 3b, 13b 第2のポリイミド系樹脂層、 13c 第3のポリイミド樹脂層

【図1】



1 : フレキシブルプリント基板
2 : 銅箔
3a : 第1のポリイミド樹脂層
3b : 第2のポリイミド樹脂層

【図2】

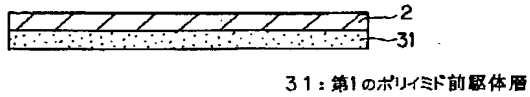


【図3】

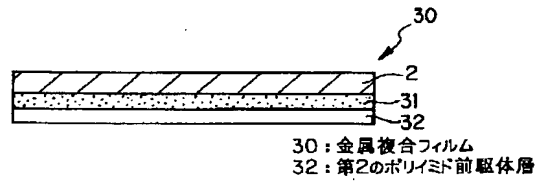


2 : 銅箔

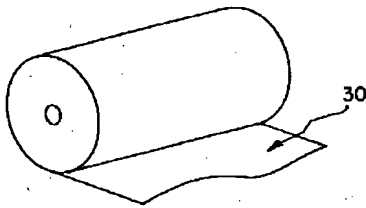
【図4】



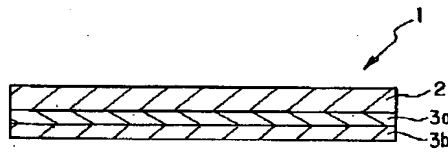
【図5】



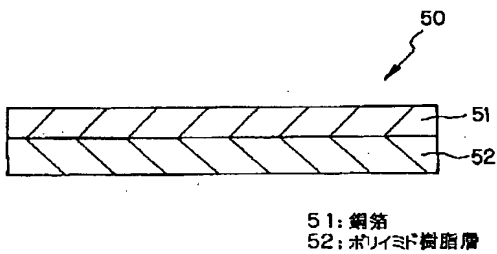
【図6】



【図7】

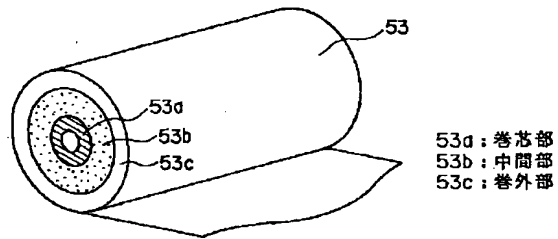


【図8】



従来のフレキシブルプリント基板

【図9】



従来のフレキシブルプリント基板を作製する際のイミド化工程を示す斜視図

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AB01A AB17 AB33 AK49B
AK49C AK49D AK49K BA02
BA04 BA10A BA10D BA13
BA26 EH462 EJ422 EJ423
EJ583 GB43 JA02B JA02C
JA02D JA03 JK06 JL04
YY00B YY00C YY00D
4J038 DJ021 DJ031 PA07 PB09
PC02
4J043 PA02 PA19 QB15 QB26 QB31
QB58 RA06 RA35 SA06 SA11
SA43 SB01 TA22 TB01 UA121
UA122 UA131 UA132 UA151
UA261 UA632 UA662 UA672
UA761 UB021 UB121 UB122
UB131 UB152 UB221 UB302
UB402 VA011 VA021 VA022
VA031 VA041 VA051 VA062
VA081 VA091 YA06 ZA23
ZA35 ZB50